久保統計演習　1 章完全解答

流体ねこ

2025 年 11 月 13 日よりスタート

Contents

1 はじめに

頑張ってつくるよん。マクスウェル方程式では cgs 単位系を用いる。

2　第一章　熱力学的状態、熱力学第 1 法則　例題

2.1　例題 [1]

(Step1：Maxwell 方程式からコイルの生ずる磁場を見積もる)
　例題文中の仮定より、$\boldsymbol{M}$,$\boldsymbol{H}$ は一定。コイルの長さを l、コイルの断面積 σ、巻き数を N とする。c.g.s 単位系のマクスウェル方程式より、コイルが発する磁場は

$$\oint \boldsymbol{H}_J \cdot d\boldsymbol{r} = \frac{4\pi}{c} J$$

$$\rightarrow |\boldsymbol{H_J}| \frac{l}{N} = \frac{4\pi}{c} J \rightarrow |\boldsymbol{H_J}| = \frac{4\pi n}{c} J$$

ここで $n \equiv \frac{N}{l}$ は単位長さ当たりの巻き数。全磁場はコイルから生ずる磁場 H_J と磁性体内の磁化から発する磁場 H_M で $H = H_J + H_M$ となる。
　仮定 $\boldsymbol{M}$,$\boldsymbol{H}$ は一定より、形式的に

$$|\boldsymbol{H}_M| = \frac{\frac{4\pi J}{c}}{\oint d\boldsymbol{r}} \propto \frac{1}{l}$$

ここで、磁性体が十分長いという仮定を課す i.e. $|\boldsymbol{H}_M| \rightarrow 0$ $(l \rightarrow \infty)$。よって、全磁場は $H = H_J$ となる。
(Step2：起電力はどのくらい生ずる？)
　コイルを通る磁束は、

$$\Phi = \oint \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{S} = |\boldsymbol{B}| \sigma l n = BVn$$

ここで $V = \sigma l$ は磁性体の体積。
　磁束密度は $B = H + 4\pi M$ の関係がある。電流が増えれば、磁束密度も増えるので、ファラデーの法則より、

$$\mathcal{E}_{\text{起電力}} = \oint \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{r} = -\frac{d}{dt} \oint \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{S} = -\frac{1}{c}\frac{d\Phi}{dt} = -\frac{Vn}{c}\frac{dB}{dt}$$

最後の等式では STEP1 の Φ を代入した。
(Step3: 起電力の単位体積当たりの仕事量)

$$d'W = dQ|\mathcal{E}| = (Jdt)(\frac{1}{c}\frac{d\Phi}{dt}) = (\frac{cH}{4\pi n}dt)(\frac{Vn}{c}\frac{dB}{dt}) = \frac{HV}{4\pi} dB$$

磁束密度 $B = H + 4\pi M$ を代入して、

$$d'W = \frac{HV}{4\pi}(dH + 4\pi dM) = d[\frac{VH^2}{8\pi}] + VHdM$$

磁性体がない場合 (i.e.$M = 0$)、$d'W = d[\frac{VH^2}{8\pi}]$ より、この項は磁性体がなくても磁場 H を作る単にしなければならない部分である (これは磁場自体が持つエネルギー)。よって、磁化を生ぜしめるために電源がなさなければならない仕事は、単位体積当たり

$$\frac{d'W}{V} = HdM$$

M まで足し合わせて、

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\boldsymbol{M}} \boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{M}$$

2.2 例題 [2]

例題文より、単位質量あたりの内部エネルギー $u = u(v, T)$ の関数で、単位質量当たりの比熱容量は $c_x = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x$ で与えられる。
熱力学第 1 法則より、

$$du = d'q - p\ dv$$

全微分より

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

よって、

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv$$

単位質量当たりの比熱容量は

$$c_x = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x$$

2.3 例題 [3]

例題文の仮定、理想気体より、状態方程式 $pV = RT$、また $U = C_V T$ の事実を使う。ここで $n = 1$ とする。
熱力学第 1 法則より、

$$d'Q = dU + p\ dV$$

ここで $p =$ 一定とする。定圧モル比熱は

$$C_P = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_P = \frac{dU}{dT} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

状態方程式、内部エネルギーを代入して、

$$C_P = C_V + R$$

2.4 例題 [4]

例題文の仮定より、$\rho = 0.00129$[g/mol]、$\gamma = 1.41$、$c_p = 0.238$[cal/g deg]。また、標準状態より $T = 273$[K]、$p = 1.013 \times 10^6$[dyn/cm^2] よって $V = 22.4 \times 10^3$[cm^3]。
仕事当量 J とは、1 カロリーの熱量に対応する 1 ジュールの仕事量であり、

$$W = JQ$$

の関係がある。つまり、仕事当量 J は機械的作用を熱的作用で測ることで求められる。
機械的作用でのみで、

$$d'W = pdV = RdT$$

熱的作用のみで、

$$d'Q = C_P dT - C_V dT$$

よって、

$$J = \frac{R}{C_P - C_V} \quad \text{[J/cal]}$$

と導ける。あとは計算するだけであり、

$$R=\frac{pV}{T}=\frac{1.013\times10^6\cdot22.4\times10^3}{273}=8.32[\mathrm{J/mol\ deg}]$$

$$m=\rho V=0.00129\times22.4\times10^3=28.9[\mathrm{g/mol}]$$

$$C_P=mc_p=6.88[\mathrm{cal/mol\ deg}]$$

$$C_V=mc_v=\frac{mc_p}{\gamma}=4.88[\mathrm{cal/mol\ deg}]$$

よって、

$$J=\frac{R}{C_P-C_V}=4.16\quad[\mathrm{J/cal}]$$

2.5 例題 [5]

(i):

文中仮定より圧力 $p=1[\mathrm{atm}]$、体積は $V=27[m^3]$ の空気である。前の例題 [4] より、空気の密度は $\rho=0.00129[g/cm^3]$ と与えられるので、全質量は

$$M=\rho V=0.00129\cdot27\times10^6=3.48\times10^4[g]$$

前の例題同様に標準状態の空気の定圧比熱 $c_p=0.238$ とガンマ $\gamma=1.41$ を用いて定積比熱は

$$C_V=Mc_v=\frac{Mc_p}{\gamma}=\frac{3.48\times10^4\cdot0.238}{1.41}=5.88\times10^3[\mathrm{cal/deg}]$$

文中仮定より $T_i=0[C]$ から $T_i=20[C]$ に上げるので熱量は

$$Q=C_V\int_{T_i}^{T_f}dT=C_V(T_f-T_i)=5.88\times10^3\cdot(20)=1.176\times10^5[\mathrm{cal}]$$

(ii):

(i) で与えられた M と例題 [4] での c_p を用いて

$$C_p=Mc_p=5.88\times10^3\cdot0.238=8.28\times10^3[\mathrm{cal/deg}]$$

よって熱量は

$$Q=C_p(T_f-T_i)=8.28\times10^3\cdot(20)=1.656\times10^5\ [\mathrm{cal}]$$

(iii):

加熱は緩やか (準静的) より、圧力を一定 $p=1[\mathrm{atm}]$ と見れる。また、体積も一定 $V=27[m^3]$ である。室内に残る空気の質量 $M(T,V,p)$ は圧力、体積は一定なので、温度 T にしか依存しない i.e.$M=M(T)$。ここで状態方程式を用いて不変量 MT を得れる。i.e.

$$M(T)T=\frac{mpV}{R}=\text{定数}$$

初めの温度 T_i のときの質量 $M_i = M(T_i)$ とすると、不変量より、

$$M(T)T = M(T_i)T_i \to M(T) = M_i\frac{T_i}{T}$$

温度 $T_i = 0[C] = 273[K]$ から $T_f = 20[C] = 293[K]$ に上げるための熱量は

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} M(T)c_p\ dT = c_p M_i T_i \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = c_p M_i T_i \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$
$$= 0.238 \cdot 3.48 \times 10^4 \cdot 273 \log\left(\frac{293}{273}\right) = 1.598 \times 10^5 [\mathrm{cal}]$$

2.6　例題 [6]

(Step1: ポアソン公式の導出)
　断熱過程の熱力学第一法則より

$$0 = d'Q = dU + p\ dV = C_V dT + p\ dV$$

　文中仮定より理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より

$$C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

マイヤーの関係式 $C_p = C_V + nR$ を用いて

$$C_V\frac{dT}{T} + (C_p - C_V)\frac{dV}{V} = 0 \to \frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0$$

ここで $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ と定義した。
　この微分方程式は

$$\int \frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\int \frac{dV}{V} = \text{定数} \to \log T + (\gamma - 1)\log V = \text{定数} \to \log(TV^{\gamma-1}) = \text{定数}$$

と解いて、ポアソン公式

$$TV^{\gamma-1} = \text{定数} \to (\frac{pV}{nR})V^{\gamma-1} = \text{定数} \to pV^\gamma = \text{定数}$$

を得る。
(Step2: 準静的断熱過程の仕事)
　文中仮定より過程は (p_1, V_1, T_1) から (p_2, V_2, T_2) で、断熱過程なのでポアソン公式 $p = p_1(\frac{V_1}{V})^\gamma$ を用いてなす仕事は

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\ dV = p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} V^{-\gamma} dV$$
$$= \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1}(V_1^{1-\gamma} - V_2^{1-\gamma}) = \frac{p_1}{\gamma - 1}(V_1 - V_2\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$$
$$= \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) = C_V(T_1 - T_2)$$

最後の等式で、マイヤーの関係式を使い $\frac{nR}{\gamma-1} = \frac{nR}{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = C_V$ を用いた。

2.7　例題 [7]

断熱圧縮率 $\kappa_{ad} = -\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial p})_{ad}$ と等温圧縮率 $\kappa_T = -\frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial p})_T$ と定義され、関係

$$\kappa_{ad} = \frac{c_v}{c_p}\kappa_T$$

を証明する。
(Step1: 熱力学第一法則)
単位質量当たりの内部エネルギー $u(p,v)$ の関数としてみて全微分

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p dv$$

まず断熱過程として、熱力学第一法則は

$$0 = d'q = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right]dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right]dv = 0 \to \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right]}{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v}$$

(Step2: 右辺の評価)
(Step1) の最後で得た右辺 $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ と $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p$ を評価する。
まず $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v$ を評価する。質量当たりの内部エネルギーを $u(T,v) = u(T(p,v),v)$ の関数としてみて連鎖率

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

次に $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p$ を評価する。質量当たりの内部エネルギーを $u(T,p) = u(T(p,v),p)$ の関数としてみて連鎖率

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + p$$

ここで二項目に $1 = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$ を挿入し

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p + p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

最後の等式で等温過程の熱力学第一法則より $d'q = du + pdv$ で $c_p = (\frac{d'q}{dT})_T = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ を用いた。
(Step3: 元式に代入)

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

を元式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right]}{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v}$$

に代入すると

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = -\frac{c_p}{c_v}\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$$

ここで公式

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -1 \to \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$$

を用いて

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \to -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{ad} = \frac{c_p}{c_v}\left[-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\right] \to \kappa_{\mathrm{ad}} = \frac{c_p}{c_v}\kappa_T$$

2.8 例題 [8]

(Step1: 臨界点と対応状態の法則の導出)

van der Waals の状態方程式は

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$

臨界点は二つの条件式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

よりわかる。

van der Waals の状態方程式を

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT \to pV - pbn + \frac{an^2}{V} - \frac{abn^3}{V^2} = nRT$$

と展開する。

まず $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ を用いる。

$$pV - pbn + \frac{an^2}{V} - \frac{abn^3}{V^2} = nRT \to p - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2abn^3}{V^3} = 0$$

次に $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ を用いて

$$\frac{2an^2}{V^3} - \frac{6abn^3}{V^4} = 0 \to V = 3bn \equiv V_c$$

ここで得た V_c を第一条件式 $p - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2abn^3}{V^3} = 0$ に代入して

$$p = \frac{an^2}{9b^2n^2} - \frac{2abn^3}{27b^3n^3} = \frac{a}{27b^2} \equiv p_c$$

この二つ $V_c = 3bn$ と $p_c = \frac{a}{27b^2}$ を van der Waals の状態方程式に代入し

$$\left(\frac{a}{27b^2} + \frac{an^2}{9b^2n^2}\right)(3bn - bn) = nRT_c \to \frac{4an^2}{27b^2n^2} \cdot 2bn = nRT_c \to T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}$$

よって、臨界点

$$V_c = 3bn,\ p_c = \frac{a}{27b^2},\ T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}$$

を得る。

ここで $\mathfrak{v} = \frac{V}{V_c}$、$\mathfrak{p} = \frac{p}{p_c}$、$\mathfrak{t} = \frac{T}{T_c}$ を定義する。

対応状態の法則は van-der-Waals の状態方程式より

$$\left(\frac{p}{\frac{a}{27b^2}}\frac{a}{27b^2} + \frac{(3bn)^2}{V^2}\frac{an^2}{9b^2n^2}\right)(\frac{V}{3bn}3bn - bn) = nR\frac{T}{\frac{8a}{27Rb}}\frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{a}{27b^2}bn(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2})(3\mathfrak{v} - 1) = nR\frac{8a}{27Rb}\mathfrak{t}$$

$$(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2})(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t}$$

と求まる。

(Step2: 等温線曲線とボイル曲線)

等温線曲線を $\left(\frac{\partial \mathfrak{p}}{\partial \mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{t}} = 0$ を用いて求まる。

対応状態の法則は

$$(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2})(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t} \to 3\mathfrak{p}\mathfrak{v} - \mathfrak{p} + \frac{9}{\mathfrak{v}} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} = 0$$

と展開して

$$3\mathfrak{p} - \frac{9}{\mathfrak{v}^2} + \frac{6}{\mathfrak{v}^3} = 0 \to \mathfrak{p} = \frac{3\mathfrak{v} - 2}{\mathfrak{v}^3}$$

GeoGebra の関数グラフで $y = \frac{3x-2}{x^3}$ と打ち込めば図示できる。

次にボイル曲線は $\left(\frac{\partial (\mathfrak{p}\mathfrak{v})}{\partial \mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{t}} = 0$ を用いて求まる。

対応状態の法則を

$$(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2})(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t} \to 3\mathfrak{p}\mathfrak{v} - \mathfrak{p} + \frac{9}{\mathfrak{v}} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} = 0$$

$$\mathfrak{p} = \frac{8\mathfrak{t}}{3\mathfrak{v} - 1} + \frac{1}{3\mathfrak{v} - 1}\left(\frac{3}{\mathfrak{v}^2} - \frac{9}{\mathfrak{v}}\right) \to \mathfrak{p} = \frac{8\mathfrak{t}}{3\mathfrak{v} - 1} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2}$$

と書き換えて、

$$0 = \left(\frac{\partial (\mathfrak{p}\mathfrak{v})}{\partial \mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{t}} = \left(\frac{\partial}{\partial \mathfrak{v}}\right)_{\mathfrak{t}}\left(\frac{8\mathfrak{t}\mathfrak{v}}{3\mathfrak{v} - 1} - \frac{3}{\mathfrak{v}}\right)$$

$$= \frac{8\mathfrak{t}}{3\mathfrak{v} - 1} - \frac{24\mathfrak{t}\mathfrak{v}}{(3\mathfrak{v} - 1)^2} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2} = \frac{-8\mathfrak{t}}{(3\mathfrak{v} - 1)^2} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2} \to 8\mathfrak{t} = \frac{3(3\mathfrak{v} - 1)^2}{\mathfrak{v}^2}$$

これを対応状態の法則に代入し

$$(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2})(3\mathfrak{v} - 1) = \frac{3(3\mathfrak{v} - 1)^2}{\mathfrak{v}^2} \to \mathfrak{p} = \frac{3(3\mathfrak{v} - 2)}{\mathfrak{v}^2}$$

GeoGebra を用いる。$\mathfrak{p}=z$、$\mathfrak{v}=x$、$\mathfrak{t}=y$ と対応させ、対応状態の法則の法則を

$$z=\frac{8y}{3x-1}-\frac{3}{x^2}$$

ボイル曲線を

$$z=\frac{3(3x-1)}{x^2}$$

とすれば、すべてが正の象限でその二つが接するところが図示の結果である。

2.9 例題 [9]

Joules-Thomson の細孔栓の実験は
始めの状態: ピストン P_2 は綿栓 S にぴったりくっついていて、ピストン P_1 と綿栓 S の間は (p_1,V_1) を持つ。
終わりの状態: ピストン P_1 は綿栓 S にぴったりくっついていて、ピストン P_2 と綿栓 S の間は (p_2,V_2) を持つ。
左右で二つの系を分けるとそれぞれ左側系は $(p_1,V_1)\to(0,0)$、右側系は $(0,0)\to(p_2,V_2)$ と見れて、それぞれの仕事の合計は

$$W=-\int_0^{V_2}p_2dV-\int_{V_1}^{0}p_1dV=p_1V_1-p_2V_2$$

全体的に状態は (p_1,V_1) から (p_2,V_2) へ熱平衡状態を移るので内部エネルギーの変化

$$U(p_2,V_2)-U(p_1,V_1)=p_1V_1-p_2V_2\to U(p_2,V_2)+p_2V_2=U(p_1,V_1)+p_1V_1$$

エンタルピーを用いて

$$H(p_1,V_1)=H(p_2,V_2)$$

エンタルピーを (p,T) の関数としてみれば (どの平衡状態にも状態方程式で (p,V,T) はお互いの関数となり関係するので)

$$H(p_1,T_1)=H(p_2,T_2)$$

となり p_1,p_2,T_1 を決めれば T_2 が定まる。

3　第一章　熱力学的状態、熱力学第 1 法則　演習

[A]

3.1　演習 [1]

仮定より $p = p(T, V)$。全微分して、

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

$p =$ 定数 $\rightarrow dp = 0$ として、dT で割り、

$$\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$$

よって、

$$p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow pa_p = ka_V$$

3.2　演習 [2]

全微分して、

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

公式より、

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

よって、

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dT = -V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left[-\frac{dV}{V} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT\right]$$

$$dp = k\left[-\frac{dV}{V} + a_V dT\right]$$

3.3　演習 [3]

文中より、$c_p = 0.2203$[cal/g deg]、$c_v = 0.1578$[cal/g deg]。
標準状態なので、

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1.013 \times 10^6 \cdot 22.4 \times 10^3}{273} = 8.32[\text{J/mol deg}]$$

酸素なので、

$$m = 32[\text{g/mol}]$$

$$C_P = mc_p = 7.0496[\text{cal/mol deg}]$$

$$C_V = mc_v = 5.0496[\text{cal/mol deg}]$$

よって、仕事当量は

$$J = \frac{R}{C_P - C_V} = 4.16 \quad [\text{J/cal}]$$

3.4　演習 [4]

文中仮定より、理想気体かつ $n = 1$。準静的等温過程で $T = 20[\mathrm{deg}] = 293[\mathrm{K}]$、圧力は初め $p_i = 20[\mathrm{atm}]$ から終わり $p_f = 1[\mathrm{atm}]$ となる。

外界になす仕事は、

$$W = \int_{V_i}^{V_f} pdV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

等温過程より、$pV =$ 定数なので、

$$p_i V_i = p_f V_f \to V_i = V_f \frac{p_f}{p_i}$$

よって、

$$W = RT \ln \frac{p_i}{p_f} = 8.31 \times 293 \times \ln 20 = 7.29 \times 10^3 [J]$$

熱量に換算すると、

$$Q = \frac{W}{J} = \frac{7.29 \times 10^3}{4.186} = 1.74 \times 10^3 [\mathrm{cal}]$$

3.5　演習 [5]

文中仮定より、準静的断熱過程 $(d'Q = 0)$ なのでポアソン公式 $pV^\gamma =$ 定数が使える。

$$k_{ad} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{ad} = -V \left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_{ad} (\frac{\text{定数}}{V^\gamma}) = \gamma \frac{\text{定数}}{V^\gamma} = \gamma p$$

密度は

$$\rho = \frac{nM}{V} \to d\rho = -\frac{nMdV}{V^2} \to \frac{dV}{d\rho} = -\frac{V}{\rho}$$

これを用いると、

$$\left(\frac{dp}{d\rho} \right)_{ad} = \left(\frac{dV}{d\rho} \right)_{ad} \left(\frac{dp}{dV} \right)_{ad} = -\frac{V}{\rho} \left(\frac{dp}{dV} \right)_{ad} = \frac{k_{ad}}{\rho} = \frac{\gamma p}{\rho}$$

状態方程式 $p = \rho MRT$ を用いて、音速は

$$c = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

空気の場合、$\gamma = 1.41$、$M = 28.9$、$T = 273$、$R = 8.31 \times 10^7$ より、

$$c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = \sqrt{\frac{1.41 \times 8.31 \times 10^7 \times 273}{28.9}} = 332[\mathrm{m/s}]$$

温度変化率は

$$\frac{dc}{dT} = \frac{c}{2T} = 0.607[(\mathrm{m/s})/\mathrm{deg}]$$

3.6　演習 [6]

状態 1 から状態 2 は断熱過程であり、内部エネルギーの変化量は

$$U_2 - U_1 = -W$$

状態 2 から状態 3 の内部エネルギーの変化量は

$$U_3 - U_2 = Q$$

ここで仕事は熱に変換されており、

$$U_3 - U_2 = W$$

よって、

$$U_3 = U_2 + W = U_1 - W + W = U_1$$

理想気体で内部エネルギーは温度にしか依存しないので、$T_3 = T_1$ となる。

3.7　演習 [7]

すべての過程は、理想気体かつ比熱は一定なので、

$$U = C_V T + \text{定数} \rightarrow U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1)$$

過程 (i):
状態 A は図より自然と (V_1, p_2, T_A) となる。
[1→A]

$$W = 0, \quad Q = C_V(T_A - T_1)$$

[A→2]

$$W = -p_2(V_2 - V_1), \quad Q = C_p(T_2 - T_A)$$

よって、全過程で

$$W_{tot} = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$\begin{aligned} Q_{tot} &= C_V(T_A - T_1) + C_p(T_2 - T_A) = C_p T_2 - C_V T_1 - RT_A \\ &= (C_V + R)T_2 - C_V T_1 - p_2 V_1 = C_V(T_2 - T_1) + p_2(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

過程 (ii):
状態 B は図より自然と (V_2, p_B, T_1) となる。
[1→B]

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{RT_1}{V} \, dV = RT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

等温過程より、$dU = 0$ i.e. $d'Q = -d'W$ となり、

$$Q = -W = RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

[B→2]

$$W = 0,\ Q = C_V(T_2 - T_1)$$

よって、全過程で

$$W_{tot} = RT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$Q_{tot} = C_V(T_2 - T_1) + RT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

過程 (iii):
状態 C は図より自然と (V_2, p_C, T_C) となる。
[1→C]
断熱過程より、

$$p_C V_2^\gamma = p_1 V_1^\gamma \to p_C = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$$

状態方程式より、

$$T_C = \frac{p_C V_2}{nR} = \frac{p_1 V_2}{nR}\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$W = U_C - U_1 = C_V(T_C - T_1) = -C_V T_1\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right],\quad Q = 0$$

[C→2]

$$W = 0,\ Q = C_V(T_2 - T_c) = C_V\left[T_2 - T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

よって、全過程で

$$W_{tot} = U_C - U_1 = C_V(T_C - T_1) = -C_V T_1\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$
$$Q_{tot} = C_V(T_2 - T_c) = C_V\left[T_2 - T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$$

3.8 演習 [8]

圧力を高さ z の関数として、$p(z)$。浮力と圧力のつり合いの式より

$$p(z + dz)S + \rho g S dz = p(z)S \to \frac{p(z + dz) - p(z)}{dz} = -\rho g$$

$dz \to 0$ と、状態方程式 $p = \frac{\rho RT}{M}$ を用いて、

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{Mg}{RT}p$$

断熱過程より、ポアソン公式を用いて、

$$pV^\gamma = cons \to p^{1-\gamma}V^\gamma = cons$$

$$(1-\gamma)T^\gamma p^{1-\gamma}dp + \gamma T^{\gamma-1}p^{1-\gamma}dT = 0$$
$$(1-\gamma)dp + \frac{\gamma p}{T}dT = 0 \to \frac{dT}{dp} = \frac{(\gamma-1)}{\gamma p}T$$

単位高さ当たりの温度割合いを見るので、

$$\frac{dT}{dz} = \frac{dp}{dz}\frac{dT}{dp} = -\frac{Mgp}{RT}\frac{(\gamma-1)T}{\gamma p} = -\frac{(\gamma-1)}{\gamma}\frac{Mg}{R}$$

空気の場合、

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{(1.41-1)}{1.41}\frac{29\times 981}{8.31\times 10^7} = -1\times 10^{-4}[\mathrm{deg/cm}]$$

3.9 演習 [9]

仮定より、理想気体かつ準静的循環過程である。
[1→2]
等温過程より、$dU=0$。よって吸収した熱量 Q_1 は

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT_1}{V}dV = nRT_1\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

[3→4]
等温過程より、$dU=0$。よって吸収した熱量 Q_2 は

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4}\frac{nRT_2}{V}dV = nRT_2\log\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

[2→3]
断熱過程なのでポアソンの公式より

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_1V_3^{\gamma-1} \to \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

[4→1]
断熱過程なのでポアソンの公式より

$$T_2V_4^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1} \to \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

[2→3]と[4→1]の過程より、$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$。更に[1→2]と[3→4]の過程を用いて

$$\frac{Q_2}{T_2} = nR\log\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -nR\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -\frac{Q_1}{T_1}$$

3.10 演習 [10]

仮定より、理想気体のある過程の比熱を c_x。

$$d'Q = C_x dT = C_V dT + pdV = C_V dT + \frac{(C_P - C_V)T}{V} dV$$

ここで $C_P = C_V + nR$。
よって、

$$(C_x - C_V)\frac{dT}{T} = (C_P - C_V)\frac{dV}{V}$$

理想気体の状態方程式より、$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$ を用いて、

$$(C_x - C_V)\frac{dp}{p} = (C_P - C_x)\frac{dV}{V}$$

よって、

$$pV^f \equiv pV^{\frac{C_x - C_P}{C_x - C_V}} = 定数$$

3.11 演習 [11]

マイヤーの関係式 $C_P = C_V + R$ をマイヤーのサイクルから証明する。仮定より $n = 1$。
[1→2]
自由膨張なので外部からの圧力はない i.e. $p^{(e)} = 0$。よって、仕事 $d'W = 0$。更に断熱過程なので $d'Q = 0$。よって、

$$\Delta U_{21} = U_2 - U_1 = 0 \rightarrow U_2 = U_1$$

理想気体の内部エネルギーは温度にしか依らないので、

$$T_1 = T_2$$

となる。
[2→3]
圧縮なので受ける仕事となり、仕事は $p - V$ 図で面積なので

$$W = P_2(V_2 - V_1)$$

一定の圧力で体積を圧縮 $V_1 < V_2$ するので状態方程式より冷却 $(T_3 < T_2)$ される。よって、放出される熱量は

$$Q = \int_{T_2}^{T_3} C_P dT = C_P(T_3 - T_2)$$

この過程の内部エネルギーは

$$\Delta U_{32} = U_3 - U_2 = P_2(V_2 - V_1) + C_P(T_3 - T_2)$$

[3→1]
$V =$ 一定より、仕事はなし。前の過程同様に

$$\Delta U_{13} = U_1 - U_3 = Q = \int_{T_3}^{T_1} C_V dT = C_V(T_1 - T_3)$$

結果、サイクルより、

$$\Delta U_{12} + \Delta U_{23} + \Delta U_{31} = 0$$

$$p_2(V_2 - V_1) + C_P(T_3 - T_2) + C_P(T_1 - T_3) = 0$$

$T_2 = T_1$ を用いて、

$$p_2(V_2 - V_1) + (C_P - C_V)(T_3 - T_1) = 0$$

ここで状態方程式 $p_2V_2 = RT_2 = RT_1$、$p_2V_1 = RT_3$ を用いて

$$(C_P - C_V)(T_3 - T_1) = R(T_3 - T_1)$$

よって、マイヤーの関係式 $C_P = C_V + R$。

3.12 演習 [12]

Dieterici の状態方程式は、

$$p = \frac{nRT}{V - nb} e^{-\frac{na}{RTV}}$$

と与え、臨界点を与える条件式は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

あとは計算。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} e^{-\frac{na}{RTV}} + \frac{na}{RTV^2}\frac{nRT}{V - nb} e^{-\frac{na}{RTV}}$$

$$\frac{1}{V - nb} = \frac{na}{RTV^2} \to V - nb = \frac{RTV^2}{na}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \to 1 = \frac{2RTV}{na} \to V = \frac{na}{2RT}$$

2 つ目の条件式の結果を 1 つ目の条件式に代入して

$$V - nb = \frac{RTV^2}{na} \to \frac{na}{2RT} - nb = \frac{RT}{na}\left(\frac{na}{2RT}\right)^2 \to T = \frac{a}{4Rb} \equiv T_c$$

V_c を得るには T_c を代入して、

$$V = \frac{na}{2R}\frac{4Rb}{a} = 2nb \equiv V_c$$

p_c を得るには V_c, T_c を Dieterici の状態方程式に代入して、

$$p = \frac{nR}{(2nb) - nb}\frac{a}{4Rb} e^{-\frac{na}{R(2nb)}\frac{4Rb}{a}} = \frac{a}{4b^2} e^{-2} \equiv p_c$$

次に対応状態の法則を導くために $\mathfrak{p} = \frac{p}{p_c}$,$\mathfrak{v} = \frac{V}{V_c}$,$\mathfrak{t} = \frac{T}{T_c}$ の変数を定義する。

$$\mathfrak{p} = \frac{p}{p_c} = \frac{4e^2b^2}{a}\frac{nRT}{V - nb} e^{-\frac{na}{RTV}}$$

$$\mathfrak{p} = \frac{4e^2b^2}{a}\frac{nR}{2nb(V/2nb - 1/2)}\frac{T}{\frac{a}{4Rb}}\frac{a}{4Rb}\exp\left(-\frac{na}{R}\frac{1}{2nb}\frac{2nb}{V}\frac{4Rb}{a}\frac{\frac{a}{4Rb}}{T}\right) = \frac{\mathfrak{t}e^2}{2b - 1}\exp\left(-\frac{2}{\mathfrak{t}\mathfrak{v}}\right)$$

3.13 演習 [13]

文中仮定より、空気を酸素と窒素の混合気体として、定積比熱はそれぞれ $C_{O_2} = 0.158$,$C_{N_2} = 0.176$ と与えられる。
混合気体の内部エネルギーは

$$U = \sum_{i=1}^{n} n_i C_{V_i} T,\ n_i = \frac{M_i}{\sum_i M_i}$$

よって、

$$U = \frac{23}{100} C_{O_2} T + \frac{77}{100} C_{N_2} T = C_{air} T$$

よって、

$$C_{air} = \frac{23}{100} C_{O_2} + \frac{77}{100} C_{N_2} = 0.23 \times 0.158 + 0.77 \times 0.176 = 0.172 [\mathrm{cal/g\ deg}]$$

[B]

3.14 演習 [14]

(Step1: 永久磁石からの磁場について)
原点を永久磁石の中心にして一次元 x 軸に沿って試料を永久磁石に近づける。永久磁石の S 極で外磁場 $H_S(x)$ で永久磁石に近づくにつれ $H_S(x)$ は当然強くなる i.e.$H_S(x)$ は単調増加関数。文中仮定より、永久磁石の外磁場は無限遠点で $H_S(-\infty) = 0$ を満たす。

(Step2: 試料からの磁場について)
試料は小さく細長い。細長いということは磁気モーメントは x 軸を向いているとしてよく、試料からの磁場 $H(x)$ が永久磁石の外磁場 $H_S(x)$ に等しい i.e.$H(x) = H_S(x)$。よって、磁化 m は x の関数となり $m = m(x)$。試料を $m(x = -\infty) = 0$ から $m(x = x_1) = m_1$ まで持っていくことを考える。

(Step3: 試料が受ける力について)
試料は双極子とみてよく、外磁場 $H(x) = H_S(x)$ から受ける力を導出する。双極子を仮想的に二つの $+/-$ の単磁荷 q_m をもつものとしてみる。一般の三次元とする。
双極子の中心の位置を $\boldsymbol{r}$、二つの距離を $\boldsymbol{l}$ とすると、$+q_m$ 単磁荷の位置は $\boldsymbol{r}_+ = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{l}/2$、$-q_m$ 単磁荷の位置は $\boldsymbol{r}_- = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{l}/2$ となる。$\boldsymbol{F} = q\boldsymbol{E}$ の式の磁場版なので、

$$\boldsymbol{F} = q_m \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}_+) - q_m \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}_-) = q_m [\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{l}/2) - \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{l}/2)]$$

テイラー展開をする。ここで $\boldsymbol{l}$ は小さい。

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r} \pm \boldsymbol{l}/2) = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \pm \frac{1}{2} \boldsymbol{l} \cdot \nabla \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) + \mathcal{O}(l^2)$$

よって、

$$\boldsymbol{F} = q_m (\boldsymbol{l} \cdot \nabla) \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) \equiv (\boldsymbol{m} \cdot \nabla) \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r})$$

ここで磁化モーメントは $\boldsymbol{m} = q_m \boldsymbol{l}$。
よって一次元の我々の系で、双極子が受ける力は

$$F(x) = m(x) \frac{dH(x)}{dx}$$

となる。
(Step4: 外力からの仕事)
　双極子が受ける力は永久磁石からの外力なので、$-\infty$ から x_1 までの仕事は

$$W_1 = -\int_{-\infty}^{x_1} F(x)dx = -\int_{-\infty}^{x_1} m(x)\frac{dH(x)}{dx}dx$$

(Step5: 余分なポテンシャルの除去)
　ここで x_1 まで持ってきた試料は外磁場に置かれているのでポテンシャル

$$U = -m_1 H(x)$$

をもつ。これは磁気双極子と永久磁石との相互作用エネルギーであり、仕事でない。これを除去するには保存力としてポテンシャルは最初と最後の位置にしか依らないという事実を用いる。よって、再び x_1 から $-\infty$ に持っていく。このとき磁性体の磁化は固定する。よって、このとき外力は

$$F'(x) = m(x_1)\frac{dH}{dx}$$

より、仕事は

$$\begin{aligned} W_2 &= -\int_{x_1}^{-\infty} F'(x)dx = m_1\int_{-\infty}^{x_1}\frac{dH(x)}{dx}dx = m_1 H(x_1) \\ &= m_1 H(x_1) - m(-\infty)H(-\infty) = \int_{-\infty}^{x_1}\frac{d(m(x)H(x))}{dx}dx \\ &= \int_{-\infty}^{x_1} H(x)\frac{dm(x)}{dx}dx + \int_{-\infty}^{x_1} m(x)\frac{dH(x)}{dx}dx \end{aligned}$$

　よって合計の仕事は

$$W_1 + W_2 = \int_{-\infty}^{x_1} H(x)\frac{dm(x)}{dx}dx = \int_0^{m_1} H(m(x))dm$$

3.15　演習 [15]

(Step1: 高さの関数としての密度の解)
　演習 [8] 同様に、圧力を高さ z の関数として、$p(z)$。浮力と圧力のつり合いの式より

$$p(z+dz)S + \rho g S dz = p(z)S \rightarrow \frac{p(z+dz)-p(z)}{dz} = -\rho g$$

　$dz \rightarrow 0$ と、状態方程式 $p = \frac{\rho RT}{M}$ を用いて、

$$\frac{d\rho}{dz} = -\frac{mg}{RT}\rho$$

これを解くと、

$$\rho(z) = \rho(0)\exp(-\frac{mg}{RT}z)$$

(Step2: 全質量と内部エネルギー)

$(z, z+dz)$ の区間での全質量を $dM = \rho dV = \rho S dz$ とする。ここで S は断面積。$(z, z+dz)$ の区間で内部エネルギーは

$$U(T) = u(T)dM = u(T)\rho S dz$$

ここで $u(T)$ は単位質量当たりの内部エネルギーである。

ポテンシャルエネルギーは

$$V = gzdM = \rho Sgz\ dz$$

よって、全エネルギー $E(T)$ は

$$E(T) = S\int_0^\infty dz\ \rho(z)[u(T) + gz]$$

(Step3: 全質量を用いた $\rho(0)$ の特定と全エネルギーの計算)

全質量から $\rho(0)$ を特定できる。

$$M = S\int_0^\infty \rho(z)dz = S\int_0^\infty \rho(0)\exp(-\frac{mg}{RT}z)dz = \frac{\rho(0)RTS}{mg}$$

$$\rho(0) = \frac{Mmg}{RTS}$$

よってい、

$$\rho(z) = \frac{Mmg}{RTS}\exp(-\frac{mg}{RT}z)$$

これを用いると全エネルギーが計算できて、

$$E(T) = S\int_0^\infty dz\ \rho(z)[u(T) + gz] = \frac{Mmg}{RT}\int_0^\infty dz\ \ \exp(-\frac{mg}{RT}z)[u(T) + gz]$$

変数 $\xi = \frac{mg}{RT}z$ を定義すれば、

$$E(T) = M\int_0^\infty d\xi[u(T) + \frac{RT}{m}\xi e^{-\xi}] = M[u(T) + \frac{RT}{m}]$$

二項目の積分はガンマ関数 $\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1}e^{-x}dx = (n-1)!$ である。

(Step4: 全エネルギーからの比熱)

外圧がなく仕事はないので比熱の式

$$C = \frac{d'Q}{dT} = \frac{dE(T)}{dT}$$

が使える。

$$C = M[\frac{du(T)}{dT} + \frac{R}{m}] = M(c_v + \frac{R}{m})$$

マイヤーの関係式より、$c_p = c_v + \frac{R}{m}$ となり、比熱は

$$C = Mc_p$$

3.16　演習 [16]

(Step1: エネルギーの全微分から比熱のための熱量公式導出)

このステップでは (i),(ii) に使える熱量の式をエネルギーの全微分からの導出する。文中仮定より、系は三つの状態量 (p,V,T) があり、任意の二個で閉じている。なので理想気体の状態方程式とは限らない状態方程式が (p,V,T) に成り立つ。

熱力学第一法則より、

$$d'Q = dU + p\ dV$$

内部エネルギーを $U = U(T, V)$ としてみるとこの全微分は、

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

これを代入して、

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

次にエンタルピー $H = H(T, p)$ はルジャンドル変換で本質的には内部エネルギーと同じでただ状態量を (T, p) か (T, V) に選ぶかの違いしかない。二つの関係は

$$dH = dU + p\ dV + V dp$$

であり、熱力学第一法則は

$$d'Q = dH - V dp$$

エンタルピー $H = H(T, p)$ の全微分は

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

よって、

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

(Step2:(i) から (iv) の導出)

(i):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p,\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

を導出する。

状態量 (T, V) を指定するので $U(T, V)$ の $d'Q$ 式を用いる。定積比熱を求めるので $dV = 0$ より

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

よって比熱の定義より、

$$C_V = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

　次に状態量 (T, p) を指定し $H(T, p)$ の $d'Q$ 式を用いる。定圧比熱を求めるので $dp = 0$ より

$$d'Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

よって比熱の定義より、

$$C_V = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

(ii):

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right], \quad C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right]$$

を導出する。
　まず一つ目を導出する。
　$V = V(p, T)$ とみて全微分する。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

これを代入する。

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \\ &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left[\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT\right] \end{aligned}$$

　定圧 $dp = 0$ とし dT で割ると右辺は C_p となり、

$$C_p = C_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

で求まる。
　二つ目を導出する。
　$p = p(V, T)$ とみて全微分する。

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_p dV$$

これを代入する。

$$\begin{aligned} d'Q &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp \\ &= C_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_p dV\right] \end{aligned}$$

定積 $dV=0$ とし dT で割ると右辺は C_V となり、

$$C_V = C_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

で求まる。
これらは任意の状態方程式でのマイヤーの関係式の一般化である。
(iii):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

を導出する。
エンタルピー $H=U+pV$ を p 微分して

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + V + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(iv):

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1$$

を導出する。
$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ を用いると一つ目の (iii) 式は

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \to (C_p - C_V)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$$

p で偏微分すると、

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + 1$$

ここで $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_V$ と $\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ の項を評価する。

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial C_V(T(p,V),V)}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

最後の等式で連鎖律を用いた。また

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial U(T(p,V),V)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

この二つの項を元式に代入すると、

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + 1$$

ここでこの式にない項 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p$ を評価してみると

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial C_V(T(p,V),V)}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$$

$$\to \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p - \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

これを元式に代入して

$$(C_p - C_V)\frac{\partial^2 T}{\partial p \partial V} + \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + 1$$

3.17 演習 [17]

密度 ρ は

$$\rho = \frac{nM}{V} \to \frac{d\rho}{dV} = -\frac{nM}{V^2} \to \frac{dV}{d\rho} = -\frac{V}{\rho}$$

断熱過程なのでポアソン公式 $pV^\gamma =$ 定数 を用いて、音速は

$$C^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{ad} = \left(\frac{dV}{d\rho}\right)_{ad}\left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad} = -\frac{V}{\rho}\left(\frac{d}{dV}(\frac{\text{定数}}{V^\gamma})\right)_{ad} = \frac{\gamma p}{\rho}$$

文中仮定より理想気体であり、マイヤーの関係式と $c_p = \gamma c_v$ を用いて、

$$\frac{p}{\rho} = \frac{nRT}{M} = \frac{(C_p - C_v)T}{M} = (c_p - c_v)T = (\gamma - 1)c_v T$$

これを音速に代入して

$$C^2 = \gamma(\gamma - 1)c_v T$$

これを用いて質量当たりの内部エネルギーは

$$u = c_v T + \text{定数} = \frac{C^2}{\gamma(\gamma - 1)} + \text{定数}$$

次に質量当たりのエンタルピー $h = u + pv$ では $v = \frac{V}{M} = \frac{1}{\rho}$ なので $h = u + \frac{p}{\rho}$、ここで $\frac{p}{\rho}$ を代入し

$$h = u + pv = c_v T + (\gamma - 1)c_v T + \text{定数} = \gamma c_v T + \text{定数} = \frac{C^2}{\gamma - 1} + \text{定数}$$

3.18 演習 [18]

文中仮定より一様磁場 $H =$ 定数 である。ここで仕事は例題 [1] の仕事 $d'W = \boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{M}$ との類推で

$$d'W = HdI$$

ここで外場 H を外界が系に及ぼす力 $X^{(e)}$ に対応する。　内部エネルギー $U = U(T, H)$ の関数として全微分

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T dH$$

磁化 M は磁気モーメント I に比例し、磁化は常磁性体のとき温度依存する。よって磁気モーメントは $I = I(T, H)$ の関数としてみて全微分

$$dI = \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T dH$$

これらを合わせて熱量は

$$d'Q = dU - HdI = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H\right]dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T - H\left(\frac{\partial I}{\partial H}\right)_T\right]dH$$

ここで一様磁場 $H=$ 定数 なので $dH=0$。よって

$$d'Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H\right]dT$$

比熱の定義より、

$$C_H = \frac{d'Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$$

3.19 演習 [19]

磁化率は磁場の変化に対しての磁化の変化率なので一般に $\chi = \frac{dM}{dH}$ と与えられる。よって、断熱過程の磁化率は $\chi_{ad} = (\frac{dM}{dH})_{ad}$、断熱過程の磁化率は $\chi_T = (\frac{dM}{dH})_T$ と与えられる。

求めたい関係式 $\chi_{ad} = \frac{C_M}{C_H}\chi_T$ は例題 [7] の関係式 $\kappa_{ad} = \frac{c_v}{c_p}\kappa_T$ と似ているのでこの例題と例題 [7] を対応させる。

この例題の系で熱量は

$$d'Q = dU - HdM$$

仕事は例題 [1] と同じく与えられる。
例題 [7] の熱量は

$$d'Q = dU + pdV$$

である。よって、対応関係

$$p \longleftrightarrow -H, \quad V \longleftrightarrow M$$

があり、比熱は

$$C_p \longleftrightarrow C_H, \quad C_V \longleftrightarrow C_M$$

となる。

例題 [7] で断熱圧縮率、等温圧縮率と対応させると、

$$\kappa_{ad} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{ad} \longleftrightarrow \chi_{ad} = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{ad}, \quad \kappa_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \longleftrightarrow \chi_T = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$$

ここで m は単位質量当たりの磁化とした。

この対応関係より求めたい式が求まる。

3.20 演習 [20]

熱輻射のカルノーサイクルを考察する。考察と大雑把なことを書いてあるが、理想気体ではなく熱輻射を用いるので理想気体で成り立っていることが気になり、比熱、また理想気体よりも効率が良いのかが気になる。よって次の確かめる。

1. 熱輻射の比熱
2. クラウジウスの定理は成立するか？
3. 熱輻射のカルノーサイクルの熱効率

(Step1: 熱力学第一法則)

文中仮定より熱輻射の作業物質はステファンボルツマンの法則より内部エネルギー $U =$

σVT^4 ($\sigma =$ 定数 > 0) と与えられ、状態方程式 $p = \frac{u}{3} = \frac{\sigma}{3}T^3$ となる。圧力は状態方程式より温度にしか依存しない (i.e. $p(T,V) = p(T)$)。よって、変数のペアは (V,T) か (V,p) しかない。　熱力学第一法則は

$$
\begin{aligned}
d'Q &= dU + p\ dV = d(\sigma VT^4) + \frac{\sigma T^4}{3}dV \\
&= 4\sigma VT^3 dT + \frac{4\sigma T^4}{3}dV
\end{aligned}
$$

　断熱過程のとき

$$
d'Q = 0 \to 4\sigma VT^3 dT + \frac{4\sigma T^4}{3}dV = 0 \to \frac{dV}{V} + 3\frac{dT}{T} = 0
$$

よってポアソン公式は

$$
VT^3 = \text{定数},\quad pV^{\frac{4}{3}} = \text{定数}
$$

(Step2: 比熱を求める)
　定積比熱は $d'Q$ 式に $dV = 0$ して

$$
C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = 4\sigma VT^3
$$

　圧力を固定すると温度も固定されるので $dT = 0$。よって、定圧比熱は $C_p = \infty$。
(Step3: カルノーサイクルの仕事と熱の計算)
　等温過程 [1→2]:
　$(V_1, T_1) \to (V_2, T_1)$、圧力は温度にしか依存しないので圧力も $p_1 \to p_1$。
　$p = \frac{u}{3} = \frac{\sigma}{3}T^3$ を代入し、仕事は

$$
W_{1\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p\ dV = -\frac{\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)
$$

　等温過程 $dT = 0$ なので熱量は $d'Q$ 式より

$$
d'Q_{1\to 2} = \frac{4\sigma T_1^4}{3}dV \to Q_{1\to 2} = \frac{4\sigma T_1^4}{3}\int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)
$$

　断熱過程 [2→3]:
　$(V_2, T_1) \to (V_3, T_3)$、圧力は $p_1 \to p_3$。
　ポアソン公式を用いると

$$
pV^{\frac{4}{3}} = p_1 V_2^{\frac{4}{3}} = \frac{\sigma T_1^4}{3}V_2^{\frac{4}{3}} \to p = \frac{\sigma T_1^4}{3}\left(\frac{V_2}{V}\right)^{\frac{4}{3}}
$$

　よって仕事は

$$
\begin{aligned}
W_{2\to 3} &= -\frac{\sigma T_1^4}{3}V_2^{\frac{4}{3}}\int_{V_2}^{V_3} V^{-\frac{4}{3}}dV = \sigma T_1^4 V_2^{\frac{4}{3}}(V_3^{-\frac{1}{3}} - V_2^{-\frac{1}{3}}) \\
&= \sigma T_1^4 V_2^{\frac{4}{3}} V_3^{-\frac{1}{3}} - \sigma T_1^4 V_2 = \sigma V_3 T_3^4 - \sigma V_2 T_1^4
\end{aligned}
$$

ここでポアソン公式 $V_2T_1^3 = V_3T_3^3 \to V_2 = V_3\left(\frac{T_3}{T_1}\right)^3$ を 1 項目に用いた。
断熱過程なので熱量はゼロ。$Q_{2\to3} = 0$。
等温過程 [3→4]:
$(V_3, T_3) \to (V_4, T_3)$、圧力は温度にしか依存しないので圧力も $p_3 \to p_3$。
[1→2] との類推で仕事は

$$W_{3\to4} = -\int_{V_3}^{V_4} p\ dV = -\frac{\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)$$

熱量は

$$Q_{3\to4} = \frac{4\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)$$

等温過程 [4→1]:
$(V_4, T_3) \to (V_1, T_1)$、圧力は $p_3 \to p_1$。
[2→3] との類推で仕事は

$$W_{4\to1} = \sigma V_1 T_1^4 - \sigma V_4 T_3^4$$

断熱過程より熱量は $Q_{4\to1} = 0$
まとめると
$[1 \to 2]$:

$$W_{1\to2} = -\frac{\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)$$
$$Q_{1\to2} = \frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)$$

$[2 \to 3]$:

$$W_{2\to3} = \sigma V_3 T_3^4 - \sigma V_2 T_1^4$$
$$Q_{2\to3} = 0$$

$[3 \to 4]$:

$$W_{3\to4} = -\frac{\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)$$
$$Q_{3\to4} = \frac{4\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)$$

$[4 \to 1]$:

$$W_{2\to3} = \sigma V_1 T_1^4 - \sigma V_4 T_3^4$$
$$Q_{2\to3} = 0$$

(Step4: クラウジウスの定理の確認)
等温過程 $[1 \to 2]$、$[3 \to 4]$ より、クラウジウスの定理

$$\frac{Q_{3\to4}}{T_3} = \frac{4\sigma}{3}T_3^3(V_4 - V_3) = \frac{4\sigma}{3}T_1^3(V_1 - V_2) = -\frac{Q_{1\to2}}{T_1}$$

ここでポアソン公式 $V_4T_3^3 = V_1T_1^3$、$V_3T_3^3 = V_2T_1^3$ を用いた。
(Step5: 熱効率)
　熱効率 η を求める。行った仕事を入れた熱量で割るので、

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{-[W_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to4} + W_{4\to1}]}{Q_{1\to2}} \\ &= \frac{\frac{\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1) - \sigma V_3 T_3^4 + \sigma V_2 T_1^4 + \frac{\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3) - \sigma V_1 T_1^4 + \sigma V_4 T_3^4}{\frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)} \\ &= \frac{\frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1) + \frac{4\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)}{\frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)}\end{aligned}$$

$$\eta = \frac{\frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1) + \frac{4\sigma T_3^4}{3}(V_4 - V_3)}{\frac{4\sigma T_1^4}{3}(V_2 - V_1)} = 1 - \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^4 \frac{V_3 - V_4}{V_2 - V_1}$$

ここでポアソン公式 $V_4T_3^3 = V_1T_1^3$、$V_3T_3^3 = V_2T_1^3$ を用いて

$$\eta = 1 - \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^4 \frac{V_3 - V_4}{V_2 - V_1} = 1 - \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^4 \frac{V_2\left(\frac{T_1}{T_3}\right)^3 - V_1\left(\frac{T_1}{T_3}\right)^3}{V_2 - V_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

　よって理想気体のカルノーサイクルと熱輻射のカルノーサイクルの熱効率は同じ。

3.21 演習 [21]

ここで初等的と流体力学的解答があるが、どちらも連続の式と熱力学第一法則（エネルギー保存則）を用いているだけで力学的導出か保存則的導出の違いとなる。一般的な後者のみをここでは取り扱う。
(Step1: 連続の式)
断面積 S をもつ細長い筒を考える。連続の式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0$$

と与えられる。ここで ρ は密度である。
定常流なので

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \to \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0$$

となる。
(Step2: 熱力学第一法則)
熱力学第一法則は

$$dU = d'W + d'Q \to \frac{DU}{Dt} = \frac{\partial U}{\partial t} + (\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})U = \frac{dW}{dt} + \frac{dQ}{dt}$$

と与えれる。$\frac{D}{Dt}$ は物質微分といい、流体力学で使われる時間微分である。
ここでは一般的な例を考える。つまり、圧力テンソル P, 単位質量当たりの外場 $\boldsymbol{K}$ $[N/kg]$(例えば重力加速度 $\boldsymbol{g}$), 熱流ベクトル $\boldsymbol{q}$(単位時間あたりに流れる熱量) があるとする。ここで質量は $M = \int \rho dV$ である。
内部エネルギーは

$$U = Mu + \frac{1}{2}Mv^2 = \rho \int (u + \frac{1}{2}v^2)\ dV$$

ここで u は単位質量当たりの内部エネルギー。　合計の力は

$$\boldsymbol{F}_{tot} = M\boldsymbol{K} - \oint \mathsf{P} d\boldsymbol{S} = \int \rho \boldsymbol{K}\ dV - \oint \mathsf{P} d\boldsymbol{S} = \int (\rho \boldsymbol{K} - \boldsymbol{\nabla} \mathsf{P}) dV$$

ここで最後の等式はガウスの発散定理を用いた。
仕事は

$$d'W = \boldsymbol{F}_{tot} d\boldsymbol{r} = \int (\rho \boldsymbol{K} \cdot d\boldsymbol{r} - \boldsymbol{\nabla} \mathsf{P} \cdot d\boldsymbol{r}) dV$$

熱量は

$$\frac{d'Q}{dt} = -\oint \boldsymbol{q} \cdot d\boldsymbol{S} = -\int \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{q}\ dV$$

これは圧力と同じアナロジーつまり、$-\oint \boldsymbol{q} \cdot d\boldsymbol{S}$ と $-\oint p\ d\boldsymbol{S}$。
よって熱力学第一法則は

$$\rho \frac{D}{Dt} \int (u + \frac{1}{2}v^2)\ dV = \int (\rho \boldsymbol{K} \cdot \boldsymbol{v} - \boldsymbol{\nabla} \mathsf{P} \cdot \boldsymbol{v}) dV - \int \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{q}\ dV$$

つまり、

$$\rho\frac{D}{Dt}(u+\frac{1}{2}v^2)=\rho\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{v}-\boldsymbol{\nabla}\mathsf{P}\cdot\boldsymbol{v}-\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{q}$$

　ここで

$$\begin{aligned}(\mathsf{P})_{\alpha\beta}&=p\delta_{\alpha\beta}-(\text{粘性項})\\ \boldsymbol{q}&=-\kappa\boldsymbol{\nabla}T\end{aligned}$$

と与えられ、文中仮定より、$(\mathsf{P})_{\alpha\beta}=p\delta_{\alpha\beta}$、$\kappa=0$、$\boldsymbol{K}=0$。定常流なので $\frac{D}{Dt}=\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}$。
　熱力学第一法則は

$$\rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}(u+\frac{1}{2}v^2)=-\boldsymbol{\nabla}p\cdot\boldsymbol{v}$$

と絞られる。
(Step3: 組み合わせる)
　二つの式は

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{v})=0 \tag{1}$$

$$\rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}(u+\frac{1}{2}v^2)=-\boldsymbol{\nabla}p\cdot\boldsymbol{v} \tag{2}$$

　(1) 式を用いて

$$(2)\text{ 式右辺}=-\boldsymbol{\nabla}p\cdot\boldsymbol{v}=-\boldsymbol{\nabla}\cdot(\frac{p}{\rho}\rho\boldsymbol{v})=-\rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}(\frac{p}{\rho})-\frac{p}{\rho}\boldsymbol{\nabla}\cdot(\rho\boldsymbol{v})=-\rho\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\nabla}(\frac{p}{\rho})$$

よって

$$\boldsymbol{\nabla}(u+\frac{1}{2}v^2+\frac{p}{\rho})=0\rightarrow u+\frac{1}{2}v^2+\frac{p}{\rho}=\text{定数}$$

　エンタルピー密度と運動エネルギー密度は

$$\begin{aligned}\frac{H}{M}&=\frac{U+pV}{M}=u+\frac{V}{M}p=u+\frac{p}{\rho}\\ \frac{K}{M}&=\frac{\frac{1}{2}Mv^2}{M}=\frac{1}{2}v^2\end{aligned}$$

　つまり、上式は

$$u+\frac{1}{2}v^2+\frac{p}{\rho}=\text{定数}\rightarrow\frac{H}{M}+\frac{K}{M}=\text{定数}$$

となる。この保存式は内部エネルギーを考慮したベルヌーイの定理である。

3.22 演習 [22]

文中仮定より、$T_i = 300\mathrm{deg} = 573[\mathrm{K}]$、$p_i = 5\mathrm{atm}$、$p_f = 1\mathrm{atm}$、$c_p = 0.49$、$\gamma = 1.33$。理想気体なので、$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{m}$ が成立する。

この問題で演習 [21] の仮定を満たしているので、

$$u + \frac{1}{2}v^2 + \frac{p}{\rho} = 定数$$

を用いることができる。

ここで断熱過程とみて、単位質量当たりの内部エネルギーは $u = c_v T +$ 定数。さらに状態方程式を用いて、

$$c_v T + \frac{1}{2}v^2 + \frac{RT}{m} = (c_v + \frac{R}{m})T + \frac{1}{2}v^2 = 定数$$

マイヤーの関係式 $c_p = c_v + \frac{R}{m}$ を用いて、

$$c_p T + \frac{1}{2}v^2 = 定数$$

断熱過程なのでポアソン公式を用いて、

$$p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_f = p_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_i \to T_f = 5^{\frac{1-1.33}{1.33}} \times 573 = 384[\mathrm{K}]$$

保存式を用いて

$$c_p T_f + \frac{v_f^2}{2} = c_p T_i + \frac{v_i^2}{2}$$

ここで熱量の単位は [cal/g] なので仕事当量で [J/g] に変換し、ジュールの [kg]→[g] として $J = 4.18 \times 10^3$ と与えられる。

筒内で $v_i = 0$ とすると、

$$J c_p T_f + \frac{v_f^2}{2} = J c_p T_i$$

$$v_f = \sqrt{2 J c_p (T_i - T_f)} = \sqrt{2 \cdot 4.186 \times 10^3 \cdot 0.49(573 - 384)} = 880[\mathrm{m/s}]$$

3.23　演習 [23]

(Step1: 整理整頓)
　前提:(p, v) で指定される熱平衡状態をもつ系 $A, B, C...$ がある。
　使える仮定: ここで使える仮定は二つあり、熱力学第 0 法則と経験的事実である。
< 熱力学第 0 法則 >
　「A と B とは熱平衡」を $A \sim B$ と記法する。熱平衡状態 A, B, C に対して

$$A \sim B \ \wedge B \sim C \implies A \sim C$$

が成立する。
< 経験的事実 >
　(p_A, v_A) とで指定される熱平衡状態をもつ系 A、(p_B, v_B) で指定される熱平衡状態をもつ系 B に対し

$$A \sim B \implies \exists \text{関数} F \text{ s.t.} F(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0$$

が成立する。
< 証明したいこと >
　それぞれの系 $A, B, C...$ に対して特有の関数 (温度)

$$\theta = f(p, v) \in \boldsymbol{R}$$

が存在し、

$$A \sim B \implies \theta_A = \theta_B$$

が成立する。
　これを温度の存在定理と呼んでいる。
(Step2: 証明)
　考える系を A, B, C としてそれぞれの状態変数を $(p_A, v_A), (p_B, v_B), (p_C, v_C)$ とする。経験的事実より

$$A \sim B \implies \exists \text{関数} F_1 \text{ s.t.} F_1(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0$$

$$B \sim C \implies \exists \text{関数} F_2 \text{ s.t.} F_2(p_B, v_B, p_C, v_C) = 0$$

となり、熱力学第 0 法則より

$$A \sim B \ \wedge B \sim C \implies A \sim C$$

なので経験的事実を用いて

$$A \sim C \implies \exists \text{関数} F_3 \text{ s.t.} F_3(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0$$

が成立する。
　関数 F_1、F_2 を p_B について解くとそれぞれ、

$$p_B = \phi_1(p_A, v_A, v_B), \quad p_B = \phi_2(v_B, p_C, v_C)$$

を得れて

$$\phi_1(p_A, v_A, v_B) = \phi_2(v_B, p_C, v_C)$$

ここで熱平衡状態は別の熱平衡状態と接触しても熱平衡状態を維持する (熱力学第 0 法則)。系 A と B, 系 B と C は同じ圧力 p_B を持っているので、当然系 A と C は同じ圧力 p_B を持つ。なので $p_B = \phi_1, \phi_2$ はそれぞれ A と C の熱平衡状態 $A \sim C$ から導出した関数 F_3 の解となる。よって上の式 $\phi_1(p_A, v_A, v_B) = p_B = \phi_2(v_B, p_C, v_C)$ は F_3 式の変形として等価でないといけない。しかし、関数 $F_3(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0$ は B の状態変数 (p_B, v_B) には依らないので $\phi_1(p_A, v_A, v_B) = \phi_2(v_B, p_C, v_C)$ は

$$f_1(p_A, v_A) = f_2(p_C, v_C)$$

となる。

同様の議論を

$$A \sim C \ \wedge C \sim B \implies A \sim B$$

に行うと

$$f_3(p_A, v_A) = f_4(p_B, v_B)$$

を得れて、

$$B \sim A \ \wedge A \sim C \implies B \sim C$$

に行うと

$$f_5(p_B, v_B) = f_6(p_C, v_C)$$

を得れる。

ここで特有の関数 (温度) を

$$\theta_A \equiv f(p_A, v_A)$$

と定義する。すなわち温度は存在し、また

$$A \sim B \implies \theta_A = \theta_B$$

と条件式なる。

3.24 演習 [24]

例題 [1] を一般化とは、磁性体は任意の形で、つまり反磁場 (磁性体が磁化されることで生じる磁場) を考慮し、一様でない (i.e.$\boldsymbol{r}$ 依存) 磁場 $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$、磁化 $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)$、磁束密度 $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$ が存在する。
(Step1: 磁場のマクスウェル方程式)
磁場のマクスウェル方程式二つは

$$\nabla \times \boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \tag{3}$$
$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{4}$$

であり、ここで

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M$$
$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{H} + 4\pi\boldsymbol{M} = \boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M + 4\pi\boldsymbol{M}$$

$\boldsymbol{H}_J$ はコイルから生じる磁場、$\boldsymbol{H}_M$ は磁化から生じる反磁場。
(3) 式は $\boldsymbol{H}$ を代入して、

$$\nabla \times \boldsymbol{H}_J + \nabla \times \boldsymbol{H}_M = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \rightarrow \nabla \times \boldsymbol{H}_J = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}$$

ここで反磁場 $\boldsymbol{H_M}$ はコイル内の磁性体に直線に沿っているので回転しない。

$$\nabla \times \boldsymbol{H}_M = 0$$

を用いた。
(4) 式は $\boldsymbol{B}$ を代入して、

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M + 4\pi\boldsymbol{M}) = 0 \rightarrow \nabla \cdot (\boldsymbol{H}_M + 4\pi\boldsymbol{M}) = 0$$

ここでコイルからの磁場は回転してはいるが、源からの出入りはないので

$$\nabla \cdot \boldsymbol{H}_J = 0$$

よって、磁場のマクスウェル方程式 2 つからでる 4 つの式

$$\nabla \times \boldsymbol{H}_J = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}$$
$$\nabla \cdot \boldsymbol{H}_J = 0$$
$$\nabla \times \boldsymbol{H}_M = 0$$
$$\nabla \cdot \boldsymbol{H}_M = -4\pi\nabla \cdot \boldsymbol{M}$$

更に電場のマクスウェル方程式

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}$$

も用いる。
(Step2: 公式)
ここで後に使う公式を紹介する。この公式は、後に出てくる積分の 1 項を評価するものでそのたびに積分評価をすればいいのだが、整理されたフォーマットをつくるためにここでその公

式を導出する。
　式 $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{H}_J=0$ から

$$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{H}_J=0\rightarrow\boldsymbol{H}_J=-\boldsymbol{\nabla}\phi$$

よって、

$$\begin{aligned}\int\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\ dV=-\int\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{\nabla}\phi\ dV=-\oint(\phi\boldsymbol{H}_J)\cdot d\boldsymbol{S}+\int\phi\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{H}_J\ dV\\=\int\phi\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{H}_J\ dV=0\end{aligned}$$

ここで 2 行目に移る際の等号の解説。ガウスの発散定理を用いた全空間の積分 $\int\boldsymbol{\nabla}\cdot[...]dV=\oint[...]d\boldsymbol{S}$ で、表面積の積分は全空間の積分からのガウスの発散定理なので無限遠点での表面積の積分となる。しかし、磁場は無限遠点でゼロ i.e.$|\boldsymbol{H}_L|\rightarrow0(|\boldsymbol{r}|\rightarrow\infty)$ よりこの項は消える。
　よって公式

$$\int\boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\ dV=0$$

を得る。
(Step3: 電磁場と回路のエネルギー保存式)
　ここで電磁気を既に習った人向けに言うが、運動エネルギー、電磁場のエネルギー、ポインティングベクトルでのエネルギーの流れ、ジュール熱のエネルギー保存則 $K+\frac{d}{dt}\int(E^2+B^2)\frac{dV}{8\pi}+\oint\boldsymbol{S}\cdot d\boldsymbol{S}+\int\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\ dV=0$ をすぐに適用すればそこから仕事を見つけれる。しかし、ここでは純粋にマクスウェル方程式からエネルギー式を導く。
　次の量を考える。

$$\int(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E})dV$$

　マクスウェル方程式 $\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H}=\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}$、$\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}$ を用いて、

$$\int(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E})dV=\int(\boldsymbol{E}\cdot\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j}+\frac{1}{c}\boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t})dV$$

　また、ベクトル解析の公式 $\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{a})-\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{b})$ を用いると、

$$\int(\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{H}-\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E})dV=\int\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})dV=\oint(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\cdot d\boldsymbol{S}=0$$

ここでも同様に無限遠点で場がゼロなことを用いた。
　よって

$$\frac{4\pi}{c}\int\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\ dV+\frac{1}{c}\int\boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}dV=0$$

整理して

$$\int\boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\ dV+\int\boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi}=0$$

電場は起電力ありのオームの法則より、$\boldsymbol{E}=\rho\boldsymbol{j}-\boldsymbol{\mathcal{E}}$。ここで ρ は抵抗、$\boldsymbol{\mathcal{E}}$ は電池内の起電力。1 項目は

$$\int \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{E}\,dV=\int \rho j^2\,dV-\int \boldsymbol{j}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}\,dV$$

ここでこの項は熱量に対応する。よって仕事に寄与せず無視する。

2 項目は $\boldsymbol{B}=\boldsymbol{H}+4\pi\boldsymbol{M}$ を代入し、

$$\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi}=\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi}+\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}dV=\frac{\partial}{\partial t}\int H^2\frac{dV}{8\pi}+\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}dV$$

ここで $\frac{\partial}{\partial t}H^2=H\frac{\partial H}{\partial t}+\frac{\partial H}{\partial t}H=2H\frac{\partial H}{\partial t}$ を用いた。
ここで右辺 2 項目は $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_J+\boldsymbol{H}_M$ を代入し

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int H^2\frac{dV}{8\pi}&=\frac{\partial}{\partial t}\int H_J^2\frac{dV}{8\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int \boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\frac{dV}{4\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int H_M^2\frac{dV}{8\pi}\\&=\frac{\partial}{\partial t}\int H_J^2\frac{dV}{8\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int H_M^2\frac{dV}{8\pi}\end{aligned}$$

最後の等式で公式 $\int \boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\,dV=0$ を用いた。

よって結局 2 項目は

$$\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi}=\frac{\partial}{\partial t}\int H_J^2\frac{dV}{8\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int H_M^2\frac{dV}{8\pi}+\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}dV$$

磁化 $\boldsymbol{M}=0$ とするとき、$\frac{\partial}{\partial t}\int H_J^2\frac{dV}{8\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int H_M^2\frac{dV}{8\pi}$ は残るのでこれらは仕事でなく、全体の磁場自体が持つ場のエネルギーである。

ここで $\frac{\partial}{\partial t}\int H_J^2\frac{dV}{8\pi}+\frac{\partial}{\partial t}\int H_M^2\frac{dV}{8\pi}$ よりもわかる通り、これらはエネルギーの単位時間変化なので $\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}dV$ も単位時間当たりのエネルギー変化。よって仕事は dt をこの項にかけないといけない。

$$d'W=\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}dV dt=\int \boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M}dV$$

体積積分は磁性体上での積分、0 から $\boldsymbol{M}$ まで増やすとし、$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{H}_J+\boldsymbol{H}_M$ を代入して、

$$W=\int dV\int_0^{\boldsymbol{M}}(\boldsymbol{H}_J+\boldsymbol{H}_M)\cdot d\boldsymbol{M}$$

例題 [1] を再現するには反磁場を無視 (i.e.$\boldsymbol{H}_M=0$) かつ $\boldsymbol{M}$,$\boldsymbol{H}$ は一定より $\boldsymbol{r}$ に依らず、$\int dV=V$ なので、

$$\frac{W}{V}=\int_0^{\boldsymbol{M}}\boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M}$$